

saray1360@aut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۲/۱۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۱/۲۶)

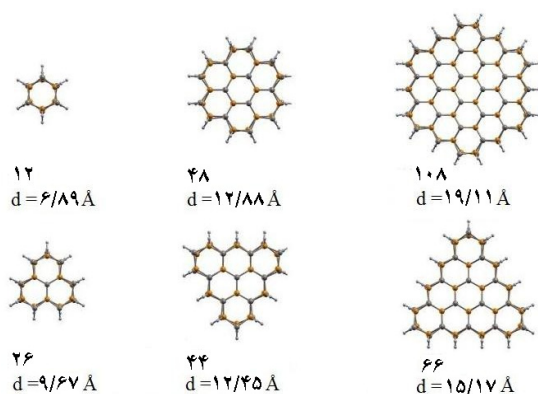
[۰۰۰]

در این مجال اثر پوشش سطحی نانوسیم‌های اکسید روی در جهت [۰۰۰۱] بر روی خواص الکترونیکی آنها و نیز تأثیر آن بر روی قطبش بارهای اکتريکی در حین اعمال فشار تک محور و نتایج حاصل بر روی مدول یانگ و ضریب پیزوالکتریک مورد بررسی قرار گرفته است.

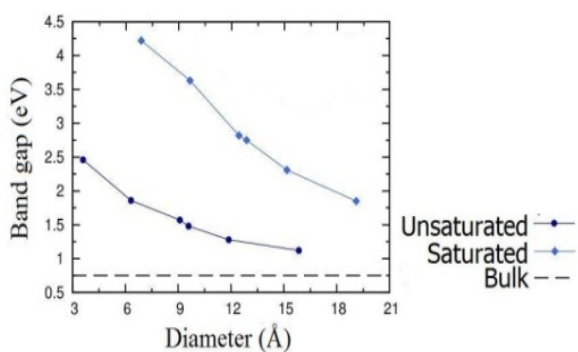
در این مقاله با انجام محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی، علاوه بر مطالعه اثر افزایش قطر نانوسیم‌های اکسید روی بر روی خواص الکترونیکی و مکانیکی آنها، اثر اشباع‌شدگی سطح و پوشش پیوندهای آزاد آنها با اتم‌های هیدروژن بر روی محاسبه مدول یانگ و ضریب مؤثر پیزوالکتریک نشان داده شده است که می‌تواند پاسخگوی تناقضات منتج از گزارشات تجربی باشد. به نظر می‌رسد که شکل‌گیری سطح نانوسیم‌ها و پوشش پیوندهای آزاد موجود در سطح آنها تأثیرات فراوانی بر خواص کشسانی نانوسیم‌های اکسید روی دارد.

اخیراً مطالعه بر روی نانوساختارهای اکسید روی با توجه به خواص نیمه رسانایی این ماده و کاربردهای فراوانی که در زمینه نانو الکترونیک می‌توان برای آن در نظر گرفت، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، نانوسیم‌های اکسید روی با داشتن ساختار یک بعدی و خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد، می‌توانند کاربردهای مختلفی در نانو الکترومکانیک داشته باشند.

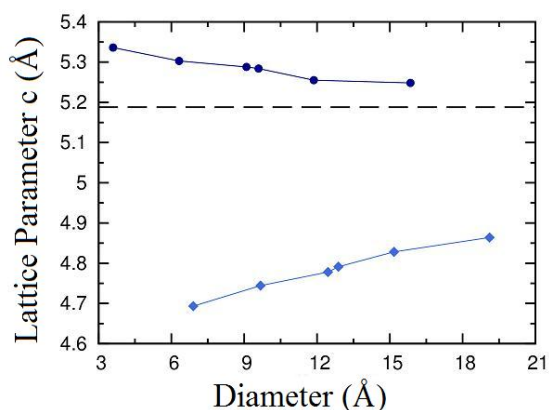
با توجه به اینکه روش‌های تجربی مختلفی برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی استفاده می‌شود [۱ و ۲]، در مطالعه خواص مکانیکی این نانوسیم‌ها و به خصوص خواص کشسانی آنها نتایجی همسانی در خصوص محاسبه مدول یانگ و ضریب مؤثر پیزوالکتریک حاصل نشده است و تاکنون در خصوص کاهش یا افزایش مدول کشسانی و ضریب پیزوالکتریک نانوسیم‌های اکسید روی در مقایسه با حالت توده آن در روش‌های تجربی اجماعی حاصل نشده است [۳ و ۴].



شکل ۱. ساختار بهینه شده نانوسیم های اشباع شده.



شکل ۳. بهینه سازی شکاف باند در نانوسیم اکسید روی.



شکل ۲. بهینه سازی پارامتر c در نانوسیم اکسید روی.

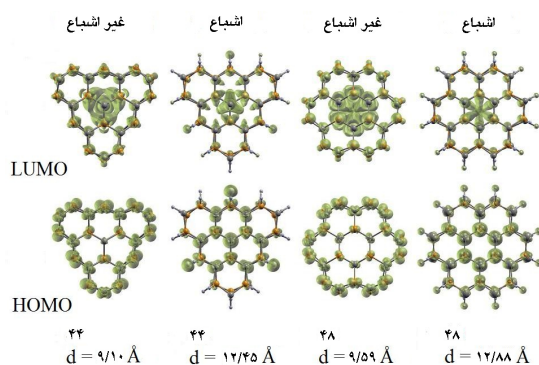
نانوسیم های مجاور) در نظر گرفته شده است تا یک ساختار تک بعدی نامتناهی ایجاد کند. در نانوسیم های اکسید روی، اتم هایی که در لبه قرار می گیرند دارای یک پیوند آزاد می باشند که در نانوسیم های اشباع شده این پیوندهای آزاد توسط اتم های هیدروژن ساختگی (با کسر بار هسته ۱/۵e برای اتم های روی (Zn) و کسر بار هسته ۰/۵e برای اتم های اکسیژن (O)) پوشیده شده اند. با در نظر گرفتن مش بندی ۱×۱×۸ و انرژی قطع برابر ۵۰۰eV انرژی کل با دقتی در حدود ۱۰^{-۴} eV محاسبه شد. اضلاع ابرسلول در امتداد محور و مختصات اتم ها داخل ابرسلول به گونه ای بهینه شده اند که کل فشار وارد بر هر اتم کمتر از ۰/۰۱eV/Å باشد.

خلاصه ای از نتایج بهینه سازی پارامتر c در ساختار نانوسیم ها در جهت [۰۰۰۱] و همچنین محاسبه شکاف باند آنها در مقایسه با بلور اکسید روی در شکل های ۲ و ۳ آورده شده است. این نتایج نشان دهنده افزایش پارامتر c در نانوسیم های غیر اشباع نسبت به بلور اکسید روی می باشند

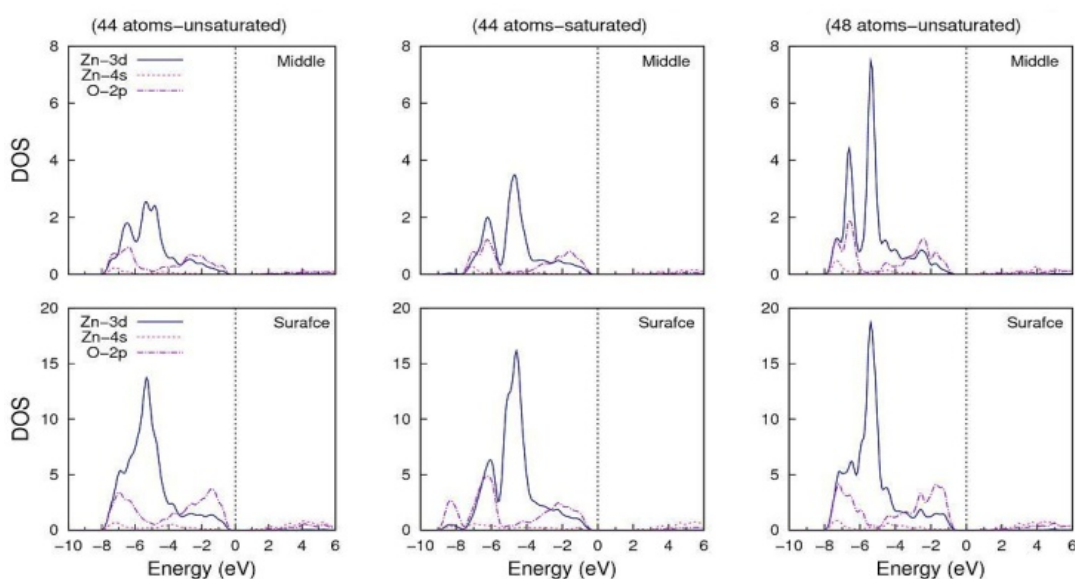
در خاتمه، تأثیرات اشباع شدگی سطح بر تابع جذب اپتیکی و قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانوسیم ها و تأثیر میدان پیزوالکتریک بر خواص اپتیکی نانوسیم های اکسید روی نیز گزارش شده است.

محاسبات براساس نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته^۱ ایجاد شده در طرح ترولیر-مارتینز، در کد محاسباتی SIESTA [۵] ابتدا بر روی ساختار بلوری شش وجهی اکسید روی انجام شده است. ساختار اتمی نانوسیم های اکسید روی با سطح مقاطع مثلثی و شش وجهی بر اساس پارامترهای بهینه شده شبکه در ساختار توده ای ایجاد گردیده است (شکل ۱). هر نانوسیم با طول نامتناهی در جهت [۰۰۰۱] و قطر حداکثر ۲۰Å در یک ابرسلول تراگونال با فاصله خلاء کافی (>۱۰Å) برای جلوگیری از برهم کنش

۱. Generalized gradient approximation



شکل ۴. چگالی موضعی نانوسیم‌های اکسید روی.



شکل ۵. چگالی تصویر شده نانوسیم‌های اکسید روی.

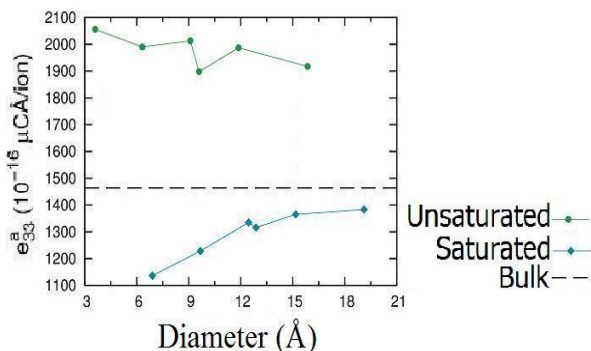
شکل ۴ نشان‌دهنده چگالی موضعی^۱ ترازهای HOMO و LUMO در نقطه گاما، Γ ، در نانوسیم‌های اکسید روی است. ترازهای LUMO توزیع باری مشابه حالت توده‌ای را نشان می‌دهند. در حالی که، در تراز HOMO توزیع بار بیشتر مربوط به اتم‌های سطح و اوربیتال ۲p اکسیژن است. در نانوسیم‌های اشباع‌شده، توزیع بارها بیشتر مشابه حالت توده‌ای می‌باشد به طوری که تمرکز آنها را بیشتر در قسمت مرکز نانوسیم می‌توان مشاهده کرد.

در شکل ۵ چگالی تصویر شده برای اتم‌های روی سطح نانوسیم و اتم‌های داخل سیم نشان داده شده است. در

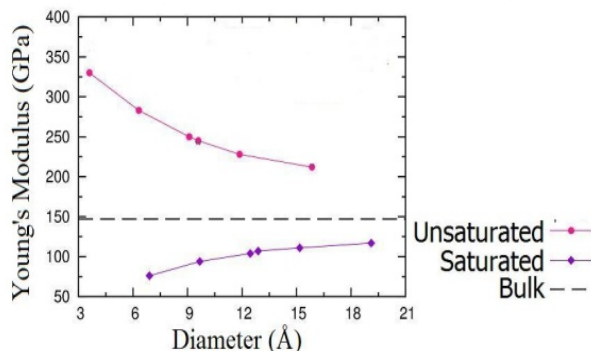
در حالی که در مورد نانوسیم‌های اشباع شده نتیجه‌ای کاملاً برعکس به دست می‌آید. در حین بهینه‌سازی ساختار نانوسیم‌های غیر اشباع، اتم‌های سطح به سمت مرکز نانوسیم متمرکز می‌شوند و دافعه بیشتری در جهت [۰۰۰۱] ایجاد می‌کنند که خود باعث افزایش پارامتر c می‌شود ولی در نانوسیم‌های اشباع شده، به علت پوشش پیوندهای آزاد در سطح توسط اتم‌های هیدروژن، اتم‌ها طی بهینه‌سازی تمایلی به تجمع در مرکز نشان نمی‌دهند.

شکاف باند محاسبه شده برای نانوسیم‌های اشباع‌شده در نقطه گاما، Γ ، مقادیر بیشتری نسبت به شکاف باند نانوسیم‌های غیر اشباع دارد و به طور کلی این مقادیر در نانوسیم‌های اکسید روی در مقایسه با مقدار شکاف باند محاسبه شده برای بلور اکسید روی افزایش قابل توجهی نشان می‌دهند.

۱. Local density of states



شکل ۷. ضریب مؤثر پیزوالکتریک نانوسیم های اکسید روی.



شکل ۶. محاسبه مدول یانگ در نانوسیم های اکسید روی.

اشباع شده قلمداد کرد.

مقالات بسیاری در زمینه مطالعه تجربی خواص پیزوالکتریک نانوسیم های اکسید روی در امتداد [۰۰۰۱] منتشر شده است [۸]. نتایج این آزمایشات با یکدیگر تناقض دارند بنابراین، در اینجا برای نخستین بار به مطالعه اثرات پوشاندگی بر خواص پیزوالکتریک نانوسیم های اکسید روی پرداخته ایم تا پاسخی برای تناقضات موجود در نتایج تجربی بیابیم [۶ و ۷].

ثابت پیزوالکتریک نانوسیم ها با محاسبه شیب قطبش ماکروسکوپی آنها، P_i ، نسبت به کشش محوری، ϵ_i ، از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$e_{ij} = \partial P_i / \partial \epsilon_j$$

به نظر می رسد ثابت پیزوالکتریک e_{33} متناسب با $1/V_{scell}$ باشد که V_{scell} حجم ابرسلولی با ارتفاع c است. بنابراین برای محاسبه دقیق تر ثابت پیزوالکتریک برای نانوسیم های تک-بعدی از رابطه زیر استفاده شد:

$$e_{33}^a = (\partial P_r / \partial \epsilon_r) \times V_{scell} / N$$

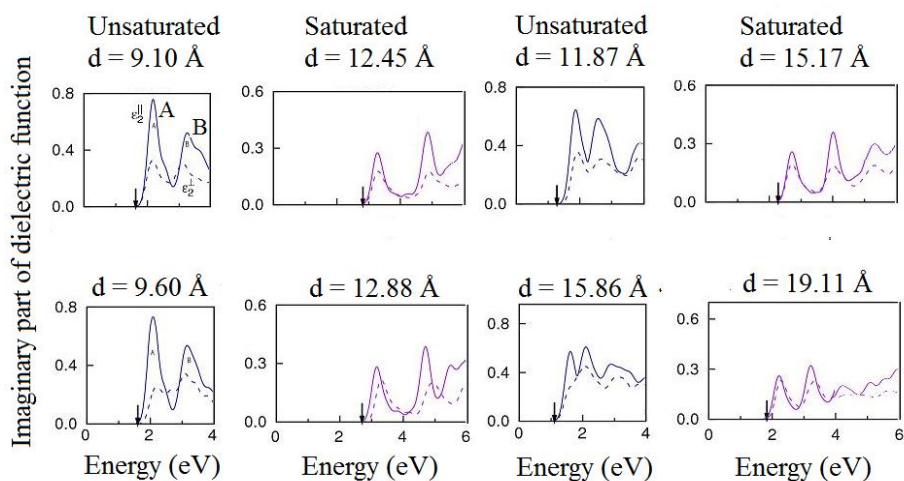
که در آن e_{33}^a ضریب پیزوالکتریک مؤثر و N تعداد اتم های روی (Zn) و اکسیژن (O) در یک ابرسلول است. نتایج این محاسبات در شکل ۷ خلاصه شده است. ضرایب پیزوالکتریک محاسبه شده برای نانوسیم های غیراشباع به صورت قابل توجهی از ضریب پیزوالکتریک محاسبه شده برای بلور اکسید روی بیشتر است و رفتاری غیر خطی نسبت به قطر نانوسیم نشان می دهد [۶]. در مقابل، ضریب پیزوالکتریک محاسبه شده برای نانوسیم های اشباع شده مقادیر کوچکتری نسبت به ضریب

همه اشکال تراز فرمی در باند ظرفیت قرار گرفته است که نشان می دهد نانوسیم ها چه در حالت اشباع و چه در حالت غیر اشباع نیمه هادی می باشند. در نانوسیم های غیر اشباع، ترازهای $2p$ اکسیژن در لایه ظرفیت مجتمع شده اند در حالی که الکترون های تراز $3d$ روی در عمق 5.3 الکترون ولت درون این لایه قرار می گیرند. در نانوسیم های اشباع شده، قله های نمودار اتم های روی سطح مشابه اتم های داخلی سیم می باشند.

برای توصیف خواص مکانیکی نانوسیم های اکسید روی، ابتدا مدول یانگ را به صورت مشتق دوم انرژی کل، E ، نسبت به کشش تک محور ϵ ، به شکل زیر محاسبه کردیم:

$$E_r = (\partial E / \partial \epsilon^2)_{\epsilon=0}$$

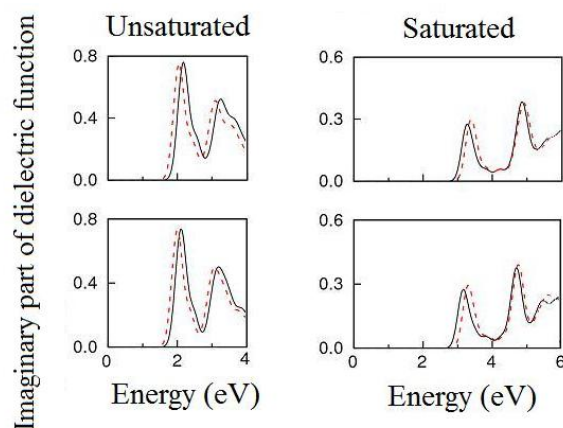
که در آن V_0 حجم یک سلول به مساحت سطح مقطع نانوسیم و ارتفاع پارامتر شبکه c است. مدول یانگ، E_r ، در جهت [۰۰۰۱] با کششی در محدوده $\pm 1\%$ محاسبه شد. نتایجی که در شکل ۶ ارائه شده است نشان می دهد که مدول یانگ در نانوسیم های غیراشباع بیشتر از مقدار محاسبه شده برای بلور اکسید روی است که با نتایج مطالعات قبلی هماهنگ است [۶]. در حالی که، مقادیر محاسبه شده برای نانوسیم های اشباع شده رفتاری کاملاً متفاوت نشان می دهند. این نتایج حاکی از صلبیت بیشتر نانوسیم های غیراشباع شده است که علت آن را می توان تمرکز اتم های سطح به سمت مرکز درحین بهینه سازی ساختار نانوسیم و کوچکتر شدن طول پیوند Zn-O در نانوسیم های غیر



شکل ۸. تغییرات قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در نانوسیم‌ها.

دی‌الکتریک طولی، ϵ_{\parallel} ، را برای قطبش نور در جهت موازی با جهت نانوسیم، $[0001]$ ، و تابع دی‌الکتریک عرضی، ϵ_{\perp} ، را برای قطبش نور در جهت عمود بر $[0001]$ نشان داده‌ایم. تفاوت این دو در اینجا ناشی از در نظر نگرفتن اثرات میدان موضعی^۱، است. برای هر نانوسیم دو قله اصلی در طیف وجود دارد (A و B) و در مقایسه با بلور اکسید روی، در نانوسیم‌های با قطر کوچکتر، این قله‌ها به سمت طیف آبی متمایل شده‌اند. این پدیده ناشی از اثرات محدودشدگی کوانتومی است و در نانوسیم‌های اشباع شده به علت افزایش شکاف باند این جابه‌جایی محسوس‌تر است. این قله‌ها از انتقال بار از سومین تراز نوار ظرفیت در نقطه گاما، Γ ، به اولین و دومین تراز نوار رسانش ناشی می‌شوند و عمدتاً از انتقال الکترون از اوربیتال‌های ۲p اکسیژن به اوربیتال ۳d روی به وجود می‌آیند.

اثر فشاری به اندازه ۲٪ در امتداد جهت $[0001]$ بر روی تابع دی‌الکتریک طولی در شکل ۹ نشان داده شده‌است. در نانوسیم‌های غیراشباع قله‌های نمودار به سمت ناحیه قرمز انتقال یافته‌اند در حالی که در نانوسیم‌های اشباع شده این انتقال بیشتر به سمت ناحیه آبی دیده می‌شود. تأثیر فشار بر طول پیوند اتم‌ها در نانوسیم‌های اشباع شده و در نتیجه انتقال قله‌های تابع دی‌الکتریک کاملاً با نانوسیم‌های غیر اشباع شده تفاوت دارد [۸].



شکل ۹. اثر فشار بر تابع دی‌الکتریک نانوسیم‌ها.

پیزوالکتریک بلور اکسید روی نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد با وجودی که اتم‌های هیدروژن که پیوندهای آزاد روی سطح نانوسیم را می‌پوشانند، الکترونهاي خود را با دیگر اتم‌های دستگاه تقسیم می‌کنند و در کل دارای سهم قطبش منفی‌اند و این مسئله به کاهش قطبش نانوسیم‌های اشباع شده در مقایسه با نانوسیم‌های غیراشباع و در نتیجه به کاهش ضریب پیزوالکتریک نانوسیم‌های اکسید روی اشباع شده منجر می‌شود.

خواص اپتیکی نانوسیم‌ها با محاسبه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک آنها بررسی شد. در شکل ۸ نتایج محاسبه تابع

۱. Local field effect

کشسانی و در نتیجه کاهش ضریب مؤثر پیزوالکتریک و مدول یانگ آنها در مقایسه با نانوسیم‌های غیراشباع می‌شود. چنین تغییراتی در مورد پاسخ اپتیکی نانوسیم‌های اشباع شده نیز مشاهده شد.

اثر اشباع‌شدگی سطح نانوسیم‌های اکسید روی بر روی شکاف باند و توزیع چگالی بار آنها موجب تغییراتی در خواص

1. L E Greene, B D Yuhas, M Law, D Zitoun, and P Yang, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 7535-7543.
2. H E Unalan, P Hiralal, D Kuo, B Parekh, G Amaratunga, and M Chowalla, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 5909.
3. C Q Chen, Y Shi, Y S Zhang, J Zhu, and Y J Yan, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 075505.
4. R Zhu, D Wang, Sh Xiang, Zh Zhou, and X Ye, *Nanotechnology* **19** (2008) 2857.
5. J M Soler, E Artacho, J D Gale, A Garcia, J Junquera, P Ordejon, and D S Portal, *J. of Phys. Cond. Matt.* **14** (2002) 2745.
6. H J Xiang, J Yang, J G Hou, and Q Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 223111.
7. J Qi, D Shi, and B Wang, *Computational Materials Science* **93** (2009) 12107.
8. Y Yang, X H Yan, Y Xiao, and D Lu, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 033106.